



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Übersetzung der
europäischen Patentschrift
97 EP 0 693 575 B 1
10 DE 695 09 594 T 2

51 Int. Cl.⁷:
C 23 C 16/50
C 23 C 16/26

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 695 09 594.3
36 Europäisches Aktenzeichen: 95 111 189.7
95 Europäischer Anmeldetag: 17. 7. 1995
41 Erstveröffentlichung durch das EPA: 24. 1. 1996
91 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 12. 5. 1999
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20. 1. 2000

- 30 Unionspriorität:
165182/94 18. 07. 1994 JP
73 Patentinhaber:
Canon K.K., Tokio/Tokyo, JP
74 Vertreter:
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München
84 Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

- 72 Erfinder:
Hirabayashi, Keiji, Ohta-ku, Tokyo, JP; Yoshikawa,
Toshiaki, Ohta-ku, Tokyo, JP

- 54 Verfahren zur Herstellung einer Diamantschicht

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 09 594 T 2

DE 695 09 594 T 2

12.08.99

Deutschsprachige Übersetzung der Beschreibung
der Europäischen Patentanmeldung Nr. 95 111 189.7-2AAA
des Europäischen Patents Nr. 0 693 575

5

BESCHREIBUNG

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer
Diamantkristallschicht, die ausgezeichnete Eigenschaften
aufweist, wenn sie als Elektronikwerkstoff oder
Widerstandswerkstoff mit hoher Verschleißfestigkeit

15 verwendet wird.

Stand der Technik

20

Diamant weist viele Eigenschaften auf, die nicht mit
anderen Werkstoffen erreicht werden können, wie eine große
Bandlücke (5,5 eV), eine große Ladungsträgerbeweglichkeit
(1800 cm²/V·S für Elektronen, 1600 cm²/V·S für Löcher), eine
große Wärmeleitfähigkeit [2000 W/(m·K)] sowie ferner eine
hohe Härte und eine ausgezeichnete Verschleißfestigkeit.

25

Daher sind die jüngsten Fortschritte in der Erforschung der
Diamantsynthese in der Gasphase bemerkenswert, insbesondere
in der Erforschung des chemischen
Gasphasenabscheideverfahrens (CVD-Verfahren).

30

Die Hauptverfahren zur Ausbildung von Diamant sind:

(1) Ein Heizdraht-CVD-Verfahren, bei dem ein Heizdraht
beispielsweise aus Wolfram auf etwa 2000°C zur Zersetzung

eines Anfangsgases erwärmt wird damit dann Diamantkristalle auf einem Substrat abgeschieden werden.

(2) Ein Mikrowellenplasma-CVD-Verfahren, bei dem ein Anfangsgas durch Mikrowellenplasma (gewöhnlicherweise 2,45 GHz) zersetzt wird, wodurch Diamantkristalle auf einem Substrat abgeschieden werden.

(3) Ein HF-Plasma-CVD-Verfahren, bei dem ein Anfangsgas durch HF-Plasma (üblicherweise 13,56 MHz) zersetzt wird, wodurch Diamantkristalle auf einem Substrat abgeschieden werden.

(4) Ein Flammenbrennverfahren, bei dem Diamantkristalle unter Verwendung einer Sauerstoffacetylenflamme ausgebildet werden.

(5) Ein ECR-Plasma-CVD-Verfahren, bei dem ein Anfangsgas durch eine ECR-Entladung (Elektronenzyklotronresonanz) zersetzt wird, verursacht durch eine Kombination von einer Mikrowelle mit einem Magnetfeld, wodurch Diamantkristalle auf einem Substrat ausgebildet werden.

(6) Ein Heißplasma-CVD-Verfahren, bei dem ein Anfangsgas durch ein Heißplasma zersetzt wird, verursacht durch ein Gleichstrom oder eine Hochfrequenzwelle unter einem Druck in der Nähe des Atmosphärendruckes, wodurch Diamantkristalle auf einem Substrat ausgebildet werden.

(7) Ein Plasma-CVD-Verfahren unter Verwendung von Plasma im Ultrakurzwellenbereich (30-300 MHz), wie es in der Druckschrift JP-A-5-32 498 offenbart ist.

Die vorstehenden bekannten Verfahren zur Ausbildung von Diamantkristallen weisen jedoch die nachstehenden Probleme auf:

- 5 Mit dem Heizdraht-CVD-Verfahren (1) kann man eine großflächige Diamantschicht ausbilden, wobei es eine relativ hohe Ausbildungsrate von Diamantkristallen zeigt. Andererseits weist es den Nachteil auf, daß der Heizdraht karbonisiert oder mit der Zeit entartet, und dadurch die
- 10 Reproduzierbarkeit der Diamantausbildung schlecht ist.

- Das Mikrowellenplasma-CVD-Verfahren (2) kann eine hohe Plasmadichte, eine relativ hoher Ausbildungsrate der Diamantkristalle und eine gute Reproduzierbarkeit erzielen.
- 15 Es hat jedoch den Nachteil, daß das Plasma mit hoher Wahrscheinlichkeit lokalen Begrenzungen unterliegt und es schwierig ist, eine großflächige Diamantschicht auszubilden.

- 20 Mit dem HF-Plasma-CVD-Verfahren (3) kann man eine großflächige Schicht ausbilden, wobei es eine gute Reproduzierbarkeit aufweist. Es hat jedoch die Nachteile, daß die Plasmadichte niedrig und die Ausbildungsrate von Diamantkristallen sehr niedrig ist.

- 25 Das Flammenbrennverfahren (4) kann eine sehr hohe Ausbildungsrate der Diamantkristalle erzielen. Die Reproduzierbarkeit ist jedoch gering und es ist sehr schwierig, eine großflächige Schicht auszubilden.

- 30 Durch das ECR-Plasma-CVD-Verfahren (5) kann eine großflächige Schicht ausgebildet werden, wobei es eine große Reproduzierbarkeit aufweist. Andererseits ist ein niedriger Druck (üblicherweise nicht mehr als 100 Pa) zur
- 35 Erzeugung der ECR-Entladung erforderlich, was zu dem

Nachteil führt, daß die Ausbildungsrate von
Diamantkristallen gering ist.

- Das Heizplasma-CVD-Verfahren (6) weist eine sehr hohe
5 Ausbildungsrate von Diamantkristallen und eine gute
Reproduzierbarkeit auf. Es ist jedoch damit schwierig, eine
großflächige Schicht auszubilden.

- Das Plasma-CVD-Verfahren (7) unter Verwendung der
10 Hochfrequenzwelle im Ultrakurzwellenbereich kann mit
Leichtigkeit eine großflächige Schicht ausbilden und weist
eine hohe Reproduzierbarkeit auf. Zusätzlich weist es eine
derartig hohe Plasmadichte auf, daß eine relativ hohe
Diamantausbildungsrate bereitgestellt wird, dennoch ist
15 eine weitere Verbesserung in der Diamantausbildungsrate
erwünscht.

- Die Druckschrift EP-A-0 539 050 offenbart ein Verfahren zur
Ausbildung eines diamantähnlichen Kohlenstoffs unter
20 Verwendung einer Verbrennungsflammentechnik, wobei
HF-Frequenzwellen einer Verbrennungsflamme zur Verbesserung
der Kohlenstoffverwertungsrate überlagert werden können.

- In der Druckschrift Japanese Journal of Applied Physics,
25 Teil 2 (letters), Tab. 1989, Japan, Bd. 28, Nr. 2, Z. 281
bis Z. 283 wird die Synthese von Diamantschichten bei
niedrigem Druck und niedriger Temperatur unter Verwendung
von Magneto-Mikrowellen-Plasma-CVD offenbart. Hierbei
werden Diamantschichten auf positiv vorgespannten
30 Substraten erzielt.

- Die Druckschrift JP-A-3-122 091 offenbart das Anlegen einer
Biasspannung an ein Substrat bei einer
Diamantschichtausbildung unter Verwendung eines
35 CVD-Verfahrens mit angereichertem Plasma.

Kurzzusammenfassung der Erfindung

5 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die vorstehend beschriebenen Probleme zu beseitigen und ein Verfahren zur homogenen Ausbildung einer Diamantkristallschicht mit guter Reproduzierbarkeit, bei einer hohen Geschwindigkeit und auf einer großen Fläche anzugeben.

10

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß Anspruch 1 gelöst.

Kurzbeschreibung der Zeichnung

15

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines in der Erfindung verwendeten Plasma-CVD-Gerätes,

20

Fig. 2 zeigt eine grafische Darstellung der Abhängigkeit der Plasmadichte von der Frequenz und

Fig. 3 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel des Plasma-CVD-Gerätes der Erfindung.

25 Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend näher beschrieben.

30

Die Erfindung wurde basierend auf einer erneuten Untersuchung des Verfahrens zur Ausbildung einer Diamantkristall- oder einer diamantähnlichen Kohlenstoffschicht bei einer hohen Ausbildungsrate und ebenso auf einer großen Fläche erlangt, insbesondere des Verfahrens zur Erzeugung von Plasma.

Bei der Mikrowellenentladung (üblicherweise 2.45 GHz) ist die Plasmadichte hoch, aber das Plasma neigt zur örtlichen Begrenzung, wodurch die Ausbildung einer großflächigen Schicht schwierig wird, wie es vorstehend beschrieben ist. Bei der HF-Entladung (üblicherweise 13,56 MHz) neigt das Plasma andererseits zur Ausbreitung, was die Ausbildung einer großflächigen Schicht ermöglicht, dabei die Plasmadichte aber niedrig ist.

10

Daher versuchte der Erfinder Diamant durch ein CVD-Verfahren unter Verwendung der Plasmaentladung auszubilden, wobei die Frequenz zur Ausbildung eines hochdichten Plasmas in einem breiten Bereich in einem Zwischenbereich zwischen

15

denjenigen der vorstehenden beiden Verfahren lag, insbesondere in dem Bereich von 40 MHz bis 250 MHz, vorzugsweise in dem Bereich von 80 MHz bis 200 MHz. Dabei konnte festgestellt werden, daß Plasma in einem breiten Bereich und mit einer hohen Plasmadichte erzeugt werden

20

kann, wodurch Diamantkristalle mit einer hohen Ausbildungsrate und auf einer großen Fläche ausgebildet werden können. Ein Verfahren zur Anwendung einer Hochfrequenzwelle in diesem Frequenzbereich beinhaltet jene unter Verwendung einer Entladung mit einer Elektrode zur

25

kapazitiven Kopplung oder einer Entladung mit einer Elektrode zur induktiven Kopplung etc. Die Erfindung wendet die Elektrode zur induktiven Kopplung für das Verfahren zum Anlegen der Hochfrequenzwelle an, wodurch Plasma mit einer noch höheren Dichte ausgebildet und daher die

30

Ausbildungsrate von Diamantkristallen verbessert wird.

Falls die Frequenz der in dem erfindungsgemäßen Plasma-CVD-Verfahren angewendeten Hochfrequenzwelle niedriger als 40 MHz liegt, können aufgrund eines Ioneneinschlages mit hoher Energie von beispielsweise zumindest 100 eV keine hohen

35

Darüber hinaus kann durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Entladungsverfahrens durch induktive Kopplung das Substrat durch induktive Kopplungswärme erwärmt werden, ohne durch eine Heizvorrichtung oder dergleichen erwärmt zu werden. Dies ist insbesondere bei der Abscheidung von Diamant wirkungsvoll, die eine relativ hohe Substrattemperatur benötigt (vorzugsweise zumindest 400°C).

10

Wie vorstehend beschrieben ist, verwendet das Verfahren der Erfindung das Entladungsverfahren durch induktive Kopplung, und außerdem verwendet es selektiv ein spezifisches Hochfrequenzband (40-250 MHz) zur Ausbildung einer Diamantschicht durch das Plasma-CVD-Verfahren, wodurch eine homogene Diamantschicht mit ausgezeichneten Eigenschaften auf einer stabilen Basis ausgebildet werden kann.

15

Weiterhin wird erfindungsgemäß ein magnetisches Feld in der Nähe des Substrats angewendet bzw. eine positive Biasspannung während der Ausbildung von Diamant an das Substrat angelegt, wodurch Diamantkristalle mit einer höheren Ausbildungsrate ausgebildet werden können.

20

Das Verfahren und die Bedingungen, wie sie nachstehend beschrieben sind, sind zum Anlegen des magnetischen Feldes die erfindungsgemäß bevorzugten. Wenn ein gewöhnliches divergentes Magnetfeld bei dem Verfahren zum Anlegen des Magnetfeldes verwendet wird, liegt zunächst die Stärke des Magnetfeldes in der Nähe des Substrates bei zumindest 150 Gauss, vorzugsweise bei zumindest 200 Gauss. Ein schwächeres Magnetfeld als 150 Gauss ist zur Erzielung einer Verbesserungswirkung bei der Diamantausbildungsrate basierend auf einer Verbesserung bei der Plasmadichte unzureichend.

30

35

- Das Anlegen der positiven Biasspannung an das Substrat während der Diamantausbildung verringert zusätzlich erfindungsgemäß den Ioneneinschlag in das Substrat und die
- 5 darauf abgeschiedenen Diamantkristalle, und verursacht außerdem deren angemessene Bestrahlung mit Elektronenstrahlung, was bei der Verbesserung der Wachstumsrate und Kristallinität von Diamantkristallen wirkungsvoll ist. Der optimale Wert für die
- 10 Anwendungsbedingung der positiven Biasspannung schwankt in Abhängigkeit von der Frequenz der Hochfrequenzwelle, der Hochfrequenzleistung, dem Druck usw., liegt jedoch zwischen jeweils einschließlich 20 V und 50 V, vorzugsweise zwischen jeweils 25 V und 45 V. Es treten Fälle auf, bei denen das
- 15 Substrat und die Diamantschicht durch den Einschlag von Ionen im Plasma geätzt werden, wenn eine niedrigere positive Biasspannung als 20 V oder eine negative Biasspannung angelegt werden, so daß die Ausbildungsrate der Diamantschicht erheblich reduziert wird oder sogar
- 20 überhaupt keine Diamantschicht ausgebildet wird. Wenn weiterhin die Spannung mehr als 50 V beträgt, steigt die Bestrahlung des Substrats durch Elektronenstrahlen, wodurch sich die Substrattemperatur abnormal erhöht, was ein Ausschlußfaktor gegen die Diamantausbildung sein kann.
- 25 Die bei der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Ausbildung einer Diamantschicht in dem Anfangsgas verwendete Kohlenstoffquelle kann ein Kohlenwasserstoffgas wie Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen usw., eine flüssige
- 30 organische Komponente wie ein Alkohol, Aceton usw., ein Kohlenstoffmonoxid oder ein halogenierter Kohlenstoff usw. sein. Weiterhin kann optional ein Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor oder Fluor beinhaltendes Gas hinzugefügt werden. Allgemein ist das Anfangsgas eine Gasmischung mit dem
- 35 Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffquellgas, welche

die Hauptbestandteile in dem Anfangsgas sind, von 1:0,001 bis 1:1. Zur Ausbildung von halbleitendem Diamant wird ein Bor enthaltendes Gas dem Anfangsgas für p-dotierte Halbleiter hinzugefügt, während ein Phosphor oder Lithium, Natrium, usw. enthaltendes Gas für n-dotierte Halbleiter hinzugefügt wird. Wenn eine verdampfte flüssige organische Verbindung als Kohlenstoffquelle verwendet wird, kann wie vorstehend angeführt weiterhin entweder Bor, Phosphor, Lithium, oder Natrium, oder eine Verbindung davon der flüssigen organischen Verbindung hinzugefügt werden.

Die Substrattemperatur liegt beispielsweise in dem Bereich von 300°C bis 1200°C, vorzugsweise von 400°C bis 1000°C.

Der Druck liegt beispielsweise in dem Bereich von 1 Pa bis 10^4 Pa, vorzugsweise von 10 Pa bis $8 \cdot 10^3$ Pa, noch besser zwischen 10^2 Pa bis $5 \cdot 10^3$ Pa.

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäß verwendeten Plasma-CVD-Gerätes. Bei dem erfindungsgemäßen Gerät beinhaltet ein für eine mögliche Druckreduzierung ausgestalteter Quarzreaktor 1 einen Substrathalter 2, der zur Erwärmung und Abkühlung des Substrats und dem Anlegen der Substratbiasspannung an das Substrat ausgestaltet ist, und ein Substrat 3. Eine induktive Kopplungsspule 4 ist außerhalb des Reaktors angeordnet und an eine nicht dargestellte Hochfrequenzquelle über einen Anpassungsschaltkreis 5 angeschlossen. Eine Einrichtung zur Anlegung eines Magnetfeldes ist außerhalb der induktiven Kopplungsspule 4 zum Anlegen eines Magnetfeldes in senkrechter Richtung zu der Substratoberfläche angeordnet. Weiterhin bezeichnet das Bezugszeichen 7 eine Spannungsquelle für die Substratbiasspannung. Das Bezugszeichen 8 bezeichnet einen Anschluß für die Gaszufuhr, an die ein Ventil, ein Gaszylinder und ein

Gasschlußregler (alle nicht gezeigt) angeschlossen sind.
Das Bezugszeichen 9 bezeichnet ein Evakuierungsanschluß, an
den ein Ventil, eine Turbomolekularpumpe und eine
Rotationspumpe (alle nicht gezeigt) angeschlossen sind.

- 5
- Fig. 1 zeigt eine dreifach gewundene
Induktionskopplungsspule, aber es wird darauf hingewiesen,
daß die Gestalt der Spule, die Anzahl der Windungen, der
Entwurf usw. der Erfindung nicht auf das in Fig. 1 gezeigte
10 begrenzt sind. Die Anzahl der Windungen kann beispielsweise
von 1 bis 10 Windungen betragen, und eine Vielzahl von
Spulen kann weiterhin in einer Reihe zur Vergrößerung des
Plasma ausbildenden Bereiches angeordnet sein, wodurch
Diamantkristalle auf einem großformatigen Substrat
15 ausgebildet werden können.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf
Beispiele näher beschrieben.

20 Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

In diesem Beispiel wurde ein Diamantkristall unter
Verwendung des in Fig. 1 gezeigten CVD-Gerätes ausgebildet.

- 25 Vor der Ausbildung der Diamantkristalle wurde die
Abhängigkeit der Plasmadichte von der Frequenz durch das
wohlbekannte Zweipunktsondenverfahren gemessen. Das Plasma
wurde bei verschiedenen Frequenzen zur Messung der
Plasmadichten unter Verwendung eines wie folgt
30 zusammengesetzten Anfangsgases erzeugt: 200 ml/min.
Wasserstoff, 2 ml/min. Methan, sowie 0,5 ml/min.
Sauerstoff, einem Druck von 50 Pa und einer
Hochfrequenzleistung von 500 W. Die derart erzielten
Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt. Wenn die Frequenz
35 weniger als 40 MHz beträgt, liegt die Plasmadichte unter

1 · 10¹¹/cm³. Oberhalb der Grenze von 40 MHz steigt die Plasmadichte. Bei etwa 80 MHz liegt die Plasmadichte bei etwa 10¹²/cm³ und neigt dazu, in die Sättigung zu gehen, wenn die Frequenz 80 MHz überschreitet. Überschreitet die

5 Frequenz 200 MHz, steigen weiterhin die Übertragungsverluste der Hochfrequenzleistung. Sollte die Frequenz darüber hinaus 250 MHz überschreiten, wird die Erzeugung des Plasmas instabil und es wird unmöglich, einen kontinuierlichen Betrieb über 30 min. auszuführen.

10

Sodann wurde Diamant ausgebildet, während die Frequenz der Hochfrequenzwelle auf 100 MHz festgelegt war. Ein monokristallines Siliziumsubstrat (Durchmesser: 4 Zoll, (1 Zoll = 2,54 cm), Dicke: 400 µm) wurde als das Substrat 3

15 verwendet, und mit einer Heizvorrichtung auf 750°C erwärmt. Die anderen Bedingungen entsprachen denjenigen bei der Messung der Plasmadichte. Weiterhin wurde das Substrat geerdet und es wurde kein magnetisches Feld an das Substrat angelegt. Die Ausbildung von Diamant wurde für 10 Stunden

20 fortgeführt, damit eine polykristalline Diamantschicht mit der Schichtdicke von etwa 2,5 µm entsteht. Hierbei lagen die Schwankungen in der Schichtdicke bei innerhalb ± 10 %, was akzeptabel war.

25 Beispiel 2

Diamantkristalle wurden bei verschiedenen Frequenzen unter Verwendung des in Fig. 1 gezeigten CVD-Gerätes synthetisiert.

30

Die Ausbildungsbedingungen waren wie folgt: das Anfangsgas setzte sich zusammen aus 400 ml/min. Wasserstoff, 4 ml/min. Methan sowie 1 ml/min. Sauerstoff, der Druck betrug 500 Pa und die Hochfrequenzleistung betrug 720 W. Ein

monokristallines Siliziumsubstrat (Durchmesser: 4 Zoll, Dicke: 400 μm) wurde als das Substrat 3 verwendet und das Substrat 3 wurde mit einer Heizvorrichtung erwärmt. Weiterhin wurde die Substratbiasspannung auf das Potential von 25 V gelegt und das Magnetfeld betrug nahe dem Substrat 180 Gauss. Die Ausbildungsdauer betrug 8 Stunden. Die Filmdicken und Entladungsstabilitäten der ausgebildeten Diamantschichten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

10

Tabelle 1

	Entladungs- frequenz	Schichtdicke	Entladungs- stabilität
Probe 1	42 MHz	2 μm	AA
Probe 2	100 MHz	4 μm	AA
Probe 3	200 MHz	4 μm	A
Probe 4	250 MHz	3 μm	B
Probe 5	27 MHz	nicht mehr als 1 μm	AA
Probe 6	280 MHz	keine Schicht ausgebildet	C

15

AA: Sehr stabile Entladung
A: Stabile Entladung
B: Praktisch verwendbare Entladung
C: Instabile Entladung

20

Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, konnten bei den Proben 1-4 Diamantkristalle mit hohen Ausbildungsraten und auf einer stabilen Basis durch Einstellung der Entladungsfrequenz im Bereich von 40 bis 250 MHz bei dem Plasma-CVD-Verfahren mit induktiver Kopplung ausgebildet werden. Weiterhin lag die Qualität der Homogenität der Schichtdicke innerhalb $\pm 10\%$.

Bei Probe 5 war die Wachstumsrate von Diamantkristallen gering, und bei Probe 6 war die Ausbildung von Diamant schwierig, da die Entladung nicht stabil war.

5 Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

Bei diesem Beispiel wurde bei der Ausbildung einer Diamantschicht durch das Plasma-CVD-Verfahren unter Verwendung der Entladung durch induktive Kopplung die Abhängigkeit von dem Anlegen eines Magnetfeldes untersucht. Die Bedingungen für die Diamantsynthese entsprachen denen aus Beispiel 1. Weiterhin wurde das Substrat geerdet und die Ausbildungsdauer betrug 10 Stunden. Tabelle 2 zeigt die Schichtdicken der ausgebildeten Diamantkristalle.

15

Tabelle 2

	Stärke des Magnetfelds	Schichtdicke
Probe 7	100 Gauss	2,5 µm
Probe 8	150 Gauss	4,1 µm
Probe 9	200 Gauss	5,0 µm
Probe 10	300 Gauss	5,1 µm

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, neigt die Schichtdicke dazu anzusteigen, wenn die Stärke des Magnetfeldes über 150 Gauss steigt. Dies liegt möglicherweise daran, daß das Anlegen eines Magnetfeldes die Plasmadichte erhöht.

25 Beispiel 4

Dieses Beispiel untersucht die Abhängigkeit der Ausbildung einer Diamantschicht durch das Plasma-CVD-Verfahren unter

Verwendung der Entladung durch induktive Kopplung von dem
Anlegen einer Biasspannung an das Substrat.

- Die Ausbildungsbedingungen entsprachen denen aus Beispiel
1, außer daß die Substratbiasspannung an das Substrat
angelegt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.
Hierbei wurde die Kristallinität der erzielten
Diamantschichten durch die Ramanspektralanalyse
ausgewertet. Gemäß der Ramanspektralanalyse trat ein Peak
der Diamantkristalle bei etwa 1333 cm^{-1} als scharfer Peak
auf, und amorpher Kohlenstoff oder Graphitkohlenstoff
zeigte breite Peaks um etwa 1350 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} .
Erfindungsgemäß wurde die Kristallinität durch die Existenz
des Peaks von Diamantkristall (1333 cm^{-1}) und des Peaks von
amorphen Kohlenstoff oder Graphitkohlenstoff (1580 cm^{-1})
und deren Verhältnis zueinander ($1333\text{ cm}^{-1}/1580\text{ cm}^{-1}$)
ausgewertet. Wenn das Verhältnis des Peaks bei 1333 cm^{-1} zu
dem Peak bei 1580 cm^{-1} bei 2 oder mehr lag, wurde die
Kristallinität als sehr gut (AA) bewertet. Wenn das
Verhältnis nicht weniger als 1 betrug, wurde die
Kristallinität als gut (A) bewertet. Wenn das Verhältnis
weniger als 1 betrug und der Peak von Diamantkristall
bemerkbar war, wurde die Probe als Kristallinität
aufweisend (B) betrachtet. Wenn weiterhin kein Peak von
Diamantkristall feststellbar war, wurde eine Probe als
keine Kristallinität aufweisend (C) betrachtet.

Tabelle 3

	Biasspannung am Substrat	Schichtdicke	Kristallinität
Probe 11	-20 V	nicht mehr als 1 μm	C
Probe 12	0 V	2,5 μm	B
Probe 13	+10 V	2,5 μm	B
Probe 14	+20 V	4,0 μm	A
Probe 15	+40 V	5,1 μm	AA
Probe 16	+50 V	4,2 μm	A
Probe 17	+60 V	3,1 μm	B

AA: Sehr gute Kristallinität

A: Gute Kristallinität

B: Kristallinität aufweisend

C: Keine Kristallinität aufweisend

- 5 Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, wurde ein Anstieg in der
- 10 Wachstumsrate und eine Verbesserung in der Kristallinität
im Bereich der Substratbiasspannung zwischen 20 V und 50 V
bestätigt.

Beispiel 5

15

Dieses Beispiel untersucht die Wirkungen einer Verbindung
aus dem Anlegen einer Biasspannung an das Substrat mit dem
Anlegen eines Magnetfelds in der Nähe des Substrates. Es
wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1

20

Diamantkristalle ausgebildet, außer daß die
Substratbiasspannung auf 40 V gelegt und das Magnetfeld
nahe dem Substrat auf 200 Gauss eingestellt wurde. Die
Schichtdicke betrug 7,2 μm und gemäß der

25

Ramanspektalanalyse betrug das Verhältnis der Peaks von
Diamantkristallen zu amorphem Kohlenstoff oder
Graphitkohlenstoff ($1333\text{ cm}^{-1}/1580\text{ cm}^{-1}$) 2 oder mehr, und

- entsprach somit sehr guter Kristallinität. Dieses Beispiel bestätigte Verbesserungen in der Diamantausbildungsrate und der Kristallinität durch die Kombination aus einer angelegten Substratbiasspannung mit dem Anlegen eines
- 5 Magnetfeldes in der Nähe des Substrates.

Beispiel 6

- In diesem Beispiel wurde eine Halbleiterdiamantschicht
- 10 unter Verwendung des in Fig. 1 gezeigten Gerätes und unter weiterer Verwendung einer angelegten Substratbiasspannung und einem angelegten Magnetfeld ausgebildet. Das Substrat war ein Siliziumsubstrat (3 Zoll, Dicke: 500 μm) und das Anfangsgas war aus 100 ml/min. H_2 -Gas, 4 ml/min.
- 15 CO (Kohlenmonoxid)-Gas, sowie 2 ml/min. B_2H_2 -Gas (Diboran, 100 ppm wasserstoffverdünn) zusammengesetzt. Der Druck betrug 150 Pa, das Magnetfeld betrug in der Nähe des Substrates 200 Gauss und die Substratbiasspannung lag bei 28 V. Weiterhin betrug die Frequenz der Hochfrequenzwelle
- 20 100 MHz und die Hochfrequenzleistung lag bei 500 W. Die Substrattemperatur wurde bei 820°C gehalten und die Dauer der Synthese betrug 10 Stunden. Eine Diamantdünnschicht wurde mit einer Dicke von etwa 5,2 μm auf dem Substrat ausgebildet. Die Diamantschicht zeigte einen spezifischen
- 25 Widerstand von etwa 10 $\Omega\cdot\text{cm}$, was p-dotierten Halbleitereigenschaften entspricht.

Beispiel 7

- 30 Bei diesem Beispiel wurde eine Vielzahl von induktiven Kopplungsspulen (in der Figur drei Spulen) zur Ausbildung einer Beschichtung auf einer großformatigen Probe verwendet, wie es in Fig. 3 gezeigt ist. In Fig. 3 sind ein Substrathalter 32, der zum Anlegen der Substratbiasspannung

- ausgelegt ist, und ein Substrat 33 in einem Quarzreaktor 31 angeordnet, der zur Druckreduzierung ausgelegt ist. Induktive Kopplungsspulen 34, 35 und 36 sind außerhalb des Reaktors angeordnet und an einer nicht gezeigten
- 5 Hochfrequenzspannungsquelle über Anpassungsschaltungen 37, 38 bzw. 39 angeschlossen. Weiterhin ist eine Einrichtung zum Anlegen eines Magnetfeldes außerhalb der induktiven Kopplungsspulungen zum Anlegen eines Magnetfeldes senkrecht zur Substratoberfläche angeordnet. Das Bezugszeichen 41
- 10 bezeichnet eine Spannungsquelle für die Substratbiasspannung. Das Bezugszeichen 42 bezeichnet einen Gaszuführungsanschluß, an den ein Ventil, ein Gaszylinder und ein Gasdurchflußregler (alle nicht gezeigt) angeschlossen sind. Das Bezugszeichen 43 bezeichnet einen
- 15 Evakuierungsanschluß, an den ein Ventil, eine Turbomolekularpumpe und eine Rotationspumpe (alle nicht gezeigt) angeschlossen sind. Das Substrat war ein Rohr (Durchmesser: 2 cm, Länge: 40 cm) aus Molybdän und das Anfangsgas war aus 200 ml/min. H_2 -Gas und 10 ml/min.
- 20 CO(Kohlenmonoxid)-Gas zusammengesetzt. Der Druck betrug 400 Pa, das Magnetfeld lag in der Nähe des Substrats bei 220 Gauss und die Substratbiasspannung betrug 32 V. Weiterhin betrug die Frequenz der Hochfrequenzwelle 120 MHz und eine Leistung von 650 W wurde in jeder induktiven
- 25 Kopplungsspule umgesetzt. Das Substrat wurde durch Plasmaausbildung auf 800°C erwärmt. Auf dem Substrat wurde während der Synthesedauer von 8 Stunden eine Diamantdünnschicht in der Dicke von etwa 5 μm ausgebildet. Hierbei lagen die Schwankungen der Schichtdicke der auf dem
- 30 Substrat ausgebildeten Diamantschicht innerhalb $\pm 10 \%$, was sehr gut war.

Erfindungsgemäß können Diamantkristalldünnschichten mit hohen Ausbildungsraten und in großen Flächen ausgebildet

werden. Ein derartiges Verfahren zur Ausbildung von
Diamantkristallen ist ausgezeichnet anwendbar auf Verfahren
zur Ausbildung von Elektronikwerkstoffen,
Schneidwerkzeugen, sowie verschleißfesten Elementen, deren
5 industrieller Wert hoch ist.

Bei einem Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht
durch ein Hochfrequenzplasma-CVD-Verfahren wird eine
Entladung durch induktive Kopplung verwendet und die
10 Frequenz einer Hochfrequenzwelle wird in dem Bereich von 40
bis 250 MHz eingestellt, wodurch ein Kohlenstoff
enthaltendes Anfangsgas in einem Plasmazustand zersetzt
wird und eine Diamantschicht auf einem Substrat ausgebildet
wird.

Deutschsprachige Übersetzung der Patentansprüche
5 der Europäischen Patentanmeldung Nr. 95 111 189.7-2AAA
des Europäischen Patents Nr. 0 693 575

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht durch
ein Hochfrequenzplasma-CVD-Verfahren, unter
Anwendung einer Entladung durch induktive Kopplung

15 und

Anlegen einer positiven Bias-Spannung an das
Substrat,
dadurch gekennzeichnet, daß

20 die Frequenz einer Hochfrequenzwelle in dem Bereich
von 40 bis 250 MHz eingestellt wird und
die positive Bias-Spannung an dem Substrat in dem
Bereich von 20 V bis 50 V eingestellt wird,
wodurch ein Kohlenstoff enthaltendes Anfangsgas in
einen Plasmazustand zur Ausbildung einer Diamantschicht
25 auf einem Substrat zersetzt wird.

2. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß
Anspruch 1, wobei zur Ausbildung der Diamantschicht in
der Nähe des Substrats ein Magnetfeld angelegt wird.

30

3. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß
Anspruch 1, wobei zur Ausbildung der Diamantschicht in
der Nähe des Substrats ein Magnetfeld und eine positive
Bias-Spannung an das Substrat angelegt werden.

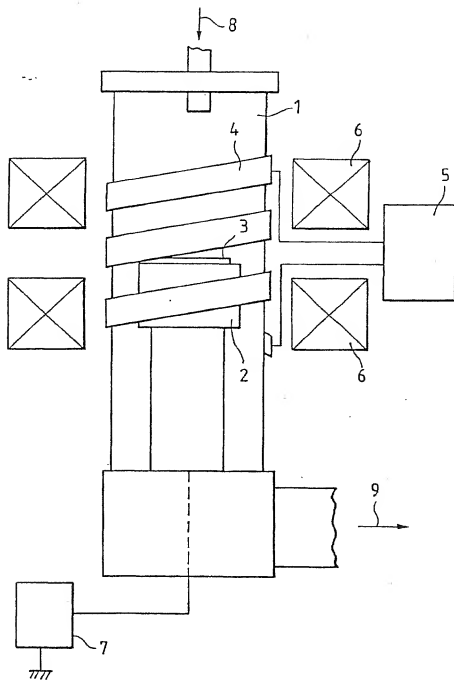
35

4. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß
Anspruch 2, wobei zur Ausbildung der Diamantschicht die
Stärke des Magnetfeldes in der Nähe des Substrats auf
zumindest 150 Gauß ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) eingestellt wird.

5. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß Anspruch 3, wobei zur Ausbildung der Diamantschicht die Stärke des Magnetfeldes in der Nähe des Substrats auf
5 zumindest 150 Gauß ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) eingestellt wird.
6. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß Anspruch 4, wobei zur Ausbildung der Diamantschicht die positive Bias-Spannung an dem Substrat im Bereich von
10 20 V bis 50 V eingestellt wird.
7. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß Anspruch 1, wobei die Temperatur des Substrats in dem Bereich von 300 °C bis 1200 °C eingestellt wird.
15
8. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß Anspruch 1, wobei der Druck in dem Bereich von 1 Pa bis 10^4 Pa eingestellt wird.
- 20 9. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß Anspruch 1, wobei der Druck in dem Bereich von 10 Pa bis $8 \cdot 10^3$ Pa eingestellt wird.
- 25 10. Verfahren zur Ausbildung einer Diamantschicht gemäß Anspruch 1, wobei zumindest zwei Spulen zur induktiven Kopplung zur Ausbildung der Diamantschicht verwendet werden.

12.08.99
1/3

FIG. 1



12.08.99

2/3

FIG. 2

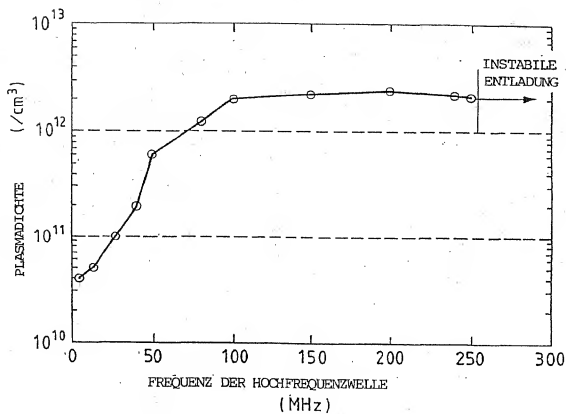


FIG. 3

